

公開特許公報



正 本

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

願(2) 後記号ナレ

昭和48年12月29日

1. 発明の名称 ケンダクアンタイザイ
水性重合用乳化剤および懸濁安定剤
2. 発明者 オオサカフタカツシ ヒロシダイ パシヤロウ
住所 大阪府高槻市日吉台2番町1-15
氏名 大 阪 府 高 槻 市 日 吉 台 2 番 町 1 - 1 5

3. 特許出願人
住所 キョウトシヒガシヤウイチノノモトヤロウ
京都市東山区一橋野本町1番地の1
氏名 (228) 三洋化成工業株式会社
代表者 島 羽 田 照

4. 代理人 〒541
電話番号 06-203-3871
住所 オオサカシヒガシヤウイチノノモトヤロウ
大阪市東区平野町4丁目18番地
氏名 (6915) 三洋化成工業株式会社内
代表者 島 羽 田 照

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書
(2) 委 任 状

方式 大木
審査 密査

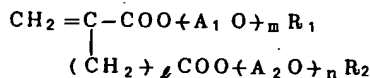
明 細 書

1. 発明の名称

水性重合用乳化剤および懸濁安定剤

2. 特許請求の範囲

一般式



ただし、 A_1 および A_2 はそれぞれ独立に炭素数2ないし4のアルキレン基または置換アルキレン基、 R_1 、 R_2 は水素あるいは炭素数1〜3の炭化水素基またはアシル基であり、 n は1または2の整数、 m 、 n は0あるいは正の数で、かつ $m+n$ は3以上の数である。ただし、 R_1 、 R_2 がいずれも水素である場合は m 、 n はいずれも1以上の数である。

であらわされる化合物の少なくとも一つを含むことを特徴とする水性重合用乳化剤および懸濁安定剤。

①特開昭 50-98484

④公開日 昭50.(1975) 8. 5

②特願昭 49-1458

②出願日 昭48.(1973) 12. 29

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 7342 45
7003 4A 7455 45
7342 45 7160 45
7342 45

②日本分類

139D2
263B0
263A/41
263A/51
263C/62
265H02

⑤Int. Cl²

B01F 17/36//
C08F 2/24
C08F 2/20
C08F218/14
C08G 65/26

3. 発明の詳細なる説明

本発明は重合可能な不飽和化合物類の水性乳化重合ならびに懸濁重合に用いられる新規で有用な乳化剤および懸濁安定剤(以下分散剤と略称する)に関するものである。

乳化重合用乳化剤としては、一般にアルキル硫酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩あるいは脂肪酸塩等の陰イオン型界面活性剤、アルキルアリアルポリオキシエチレンあるいはアルロニツクタイプの非イオン型界面活性剤などが使用されているが、重合エマルジョンの安定性、たとえば貯蔵安定性、化学的安定性、凍結安定性、機械的安定性あるいは顔料混和安定性に問題があり、現在なお良好な乳化剤は見い出されていない。また、これらの乳化剤はエマルジョンからポリマーフィルムを作った時、遊離の状態でフィルム中に残るためフィルムの耐水性が悪い、あるいは経日による乳化剤のブリーミング等の問題を生じている。また塩析等の手段でエマルジョンを破壊して、ポリマーを取り出す場合、

排水中に使用した乳化剤が残り、河川汚濁の原因となるため、乳化剤の除去処理に多大な労力をついやす必要がある。

懸濁重合用懸濁安定剤としては、一般にポリビニルアルコールあるいはヒドロキシエチルセルローズ等の水溶性高分子が使用されているが、同じようにその排水処理に問題がある。

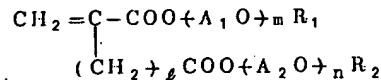
このような観点から、一部に(I)無水マレイン酸半エステルのアルカリ性塩、(II)不飽和二重結合をもつイタコン酸エステルスルホン酸塩誘導体(特公昭46-34894)、および(III)ポリアルキレンオキサイド連鎖をアミド基に有するアクリルアミド系誘導体(特開昭48-786)のような重合可能な基を有する反応性界面活性剤を使用して乳化重合を行なう例が見られるが(I)(II)の反応性界面活性剤では化合物自体が陰イオンであり、用途において制約をうけることも多く、また重合体エマルジョンの分散性能的にも、不十分な点が多い。(III)の化合物は非イオン性であり、用途において広い範囲に使用でき、

好ましいが、製造方法において、高価な原料を使用し、かつ副生成物の分離等複雑な工程を必要とする。

本発明者らは、これら欠点を改良し、安価で容易に製造できる水性重合用分散剤について、鋭意検討を進めた結果、本発明に至った。

すなわち、本発明は

一般式



ただし、 A_1 および A_2 はそれぞれ独立に炭素数2ないし4のアルキレン基または置換アルキレン基、 R_1 、 R_2 は水素あるいは炭素数1~3.6の炭化水素基またはアシル基であり、 n は1または2の整数、 m 、 n は0あるいは正の数で、かつ $m+n$ は3以上の数である。ただし、 R_1 、 R_2 がいずれも水素である場合は m 、 n はいずれも1以上の数である。

であらわされる化合物の少なくとも一つを含有

することを特徴とする水性重合用乳化剤および懸濁安定剤である。

本発明の分散剤は上述の問題点を改良できるのみならず、更に特徴として、たとえば低泡性の樹脂エマルジョンが得られまた樹脂の成型性が改良される。

さらに、本発明の分散剤自体は工業的に容易に製造できるものである。

本発明の分散剤はたとえば次のようにして製造することができる。すなわち、イタコン酸、 α -メチレングルタル酸等およびこれらの無水物を出発原料として(A)アルコール類またフェノール類を反応させモノエステル化合物とした後、遊離のカルボキシル基にアルキレンオキサイドを付加してジエステル化合物とする方法、(B)アルコール類、フェノール類、カルボン酸等、活性水素を有する化合物にアルキレンオキサイドを付加してなるポリアルキレンエーテル化合物を反応させモノエステル化合物とする方法、(C)(B)で得られるモノエステル化合物にさらにアル

キレンオキサイドを付加させ、ジエステル化合物とする方法、さらに(D)直接アルキレンオキサイドを付加させジエステル化合物とする方法などを挙げることができる。

またカルボキシル基に直接アルキレンオキサイドを付加させるかわりにアルコール類、フェノール類、カルボン酸等活性水素を有する化合物にアルキレンオキサイドを付加してなるポリアルキレンエーテル化合物または末端ヒドロキシ基ポリエステル化合物によつてエステル化する方法で、ジエステル化合物としてもよい。

本発明の水性重合用分散剤の主成分となる化合物を形成する炭化水素基およびアシル基としてはアルキレンオキサイドと反応性の活性水素を有する化合物から誘導される残基であればよく、これらの化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、1-プロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、シクロヘキサノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデシルアルコ

ール、セチルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カブロン酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸などのカルボン酸類、フェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、ジブチルフェノール、ジノニルフェノール、ナフトールなどのフェノール類を挙げることができる。これらは単独でもまた混合して使用してもよい。

さらに、これらの化合物のうち好ましくは、メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、セチルアルコール、ステアシルアルコールなどの炭素数1～18の1価アルコール類、

ドの種類、付加モル数は本発明の化合物が、乳化重合用であるか、懸濁重合用であるかによつても、また重合されるモノマーの種類によつても、その重合反応に適合するように選択される。一般的にこの選択の例としては、乳化剤として使用する場合はイタコン酸、 α -メチレングルタル酸等またはこれらの無水物に炭素数8～18程度の高級アルコールを反応させ、モノエステルとした後、エチレンオキシドを5～100モル付加したジエステル化合物、あるいはイタコン酸または α -メチレングルタル酸にまずプロピレンオキシドなどの疎水性アルキレンオキシドを5～60モル付加したのち、この疎水性アルキレンオキシド付加物に対し、エチレンオキシドを10～90重量パーセント付加させたブルノツク型ジエステル化合物が挙げられる。

通常、乳化剤の成分となる化合物の分子中のアルキレンオキシド単位は5～150モルあればよいが、さらに好ましくは10～120モル

酢酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの炭素数2～18のモノカルボン酸類、フェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、ジノニルフェノールなどの炭素数6～30の1価フェノール類である。本発明の分散剤の主成分となる化合物を製造するために使用されるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどを挙げるができる。これらは単独でもまた混合して用いてもよい。またプロツク状に付加して使用してもよい。しかし、分散剤としては親水性と親油性とのバランスをとる必要があり、エチレンオキシドは親水性を付与する点で重要であり、全アルキレンオキシド使用量に対して、少なくとも10重量パーセント以上使用される必要があり、さらに好ましくは30重量パーセント以上である。本発明の化合物の親油基を形成するためのアルコール類等の種類ならびにアルキレンオキシ

であり、そのうち20重量パーセント以上がエチレンオキシド単位であることが望ましい。また、懸濁安定剤として用いる場合は、イタコン酸または α -メチレングルタル酸に主としてエチレンオキシドを15～100モル付加させて得られる親水性の強い化合物が適している。懸濁安定剤の主成分となる分子中にしめるアルキレンオキシド単位の割合は、分子中、通常5～150モルであればよく、その内エチレンオキシドが40重量パーセント以上あるのが好ましい。

さらに、好ましくは、アルキレンオキシド10～120モルで、その内エチレンオキシド50重量パーセント以上である。

これらの方法によつて得られる本発明の分散剤の主成分となる分子中に遊離のカルボキシル基を残す場合は、遊離のまま使用してもよく、またナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属またはアンモニア、モノメチルアミン、ジエチルアミンなどのアミンの塩の型で使用してもよい。

本発明の分散剤は通常有効成分として重合させる全モノマーに対し0.01~20重量パーセントさらに好ましくは0.05~10重量パーセントであり、乳化重合用の乳化剤としては比較的多い範囲で使用され、懸濁重合用懸濁安定剤としては少ない範囲で使用される。

本発明の分散剤を適用する水性重合用のモノマーとしては、各種のものをあげることができるが、たとえば、酢酸ビニール等のビニールエステルモノマー；アクリル酸、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリルニトリル、アクリルアミド等のアクリル系モノマー；スチレン、ジビニールベンゼン等の芳香族モノマー；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジオレフィン類；塩化ビニール、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー；その他エチレン、無水マレイン酸、マレイン酸メチル等がある。本発明の分散剤はこれらのモノマーの一種または二種以上の乳化重合および懸濁重合に利用できる。重合開始剤および促進剤としては、

公知のものを使用すればよく、たとえば、開始剤として、過酸化水素、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、過酸化ナトリウム、パーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等が挙げられ、また促進剤としては、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄アンモニウムなどを使用してもよい。

本発明の分散剤によつて乳化重合および懸濁重合を実施する方法は、従来の方法と同様である。なお、本発明の化合物は単独で良好な乳化剤および懸濁安定剤となりうるが、必要に応じて、他の乳化剤あるいは懸濁安定剤を併用してもよいことはいうまでもない。

本発明の乳化剤を適用して得られるエマルジョンは、例えば、接着、被覆、含浸などの方法で木材、金属、紙、布等の他コンクリート等無機系物質に適用でき、また繊維、プラスチック、紙用の帯電防止剤、染色助剤、サイズ剤として使用できる。

また、懸濁重合で得られた重合体は熱可塑性樹脂として各種プラスチック製品に加工することができる。

次に実施例をもつて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

攪拌器、水分離装置付還流冷却器、温度計を備えたエステル化反応容器に、イタコン酸130g(1.0モル)、ラウリルアルコール186g(1.0モル)、トルエン90ml、濃硫酸0.13gを仕込み、約18gの水が除去されるまで還流する。次に、苛性ソーダで硫酸を中和後、減圧下にトルエンを除去すると淡黄色のイタコン酸のラウリルアルコール半エステル297gが得られた。この半エステルを加圧反応装置に仕込み、少量の三フツ化ホウ素を触媒としてエチレンオキシド1540g(35モル)を付加させ、次で、触媒を除去して、淡黄色のモノラウリルイタコノキシポリエチレングリコールを定量的収率で得た。これを本発明の乳化剤Iと

する。

実施例2

攪拌器、温度計を備えた反応容器にイタコン酸無水物112g(1.0モル)、セチルアルコールのエチレンオキシド5モル付加物462g(1.0モル)を仕込み、70~80℃で1時間反応して、イタコン酸の半エステル574gを得た。この半エステルを加圧反応装置に仕込み、少量の三フツ化ホウ素を触媒としてエチレンオキシド1100g(25モル)を付加させたのち、減圧下に三フツ化ホウ素を除去して、ほとんど無色のジエステル1670gを得た。これを本発明の乳化剤IIとする。

実施例3

実施例1と同じ反応容器にα-メチレングルタン酸14.4g(0.1モル)、n-ブタノールにプロピレンオキシド5モル付加後さらにエチレンオキシド40モルを付加したもの425g(0.2モル)、トルエン400ml、濃硫酸0.05gを仕込み、還流させて、水約3.6gを

除去した。

硫酸を苛性ソーダで中和後、減圧下にトルエンを除去して淡黄色のジエステル435gを得た。これを本発明の懸濁安定剤Ⅱとする。

実施例4

攪拌器、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた反応容器に重炭酸ソーダ0.1部、水150部を仕込み、窒素置換後75℃に昇温した。滴下ロートより過硫酸アンモニウム1.7部を水42部に溶解した溶液および酢酸ビニールモノマー220部と本発明の乳化剤Ⅱ2部との混合物を攪拌しながら、3時間にわたって滴下した。滴下終了後90℃に昇温し、1時間攪拌を続け、安定なエマルジョンを得た。

このエマルジョンを10,000 r.p.m.のホモミキサーで30分間攪拌したが、凝固物はほとんど生成しなかった。また-15℃で凍結融解試験を5回繰返したが変化は認められなかった。

実施例5

実施例4と同じ反応容器に、水150部、重炭

特開 昭50- 98484(5)

酸ソーダ0.1部を仕込み、窒素置換後80℃に昇温した。過硫酸カリ0.5部を水50部に溶解した溶液およびブチルアクリレート100部、スチレン30部、本発明の乳化剤Ⅱ1.5部との混合物を攪拌しながら、2時間にわたり滴下した。さらに同温度で1時間攪拌して、安定なエマルジョンを得た。

このエマルジョンを10,000 r.p.m.のホモミキサーで30分攪拌したが、凝固物はほとんど生成しなかった。また、-15℃で凍結融解試験を5回繰返したが、変化は認められなかった。

実施例6

攪拌器、温度計を備えた耐圧反応容器に水150部、本発明の懸濁安定剤Ⅱ0.1部、塩化ビニールモノマー75部およびラウロイルパーオキサイド0.15部を仕込み、50℃で15時間反応させた。得られたスラリーを濾過して、75部の水で2回洗浄後、乾燥してポリマー73部を得た。

濾液より未反応モノマーを蒸発回収除去した後

化学的酸素要求量(COD)を測定したが、ほとんど零であり、すべての懸濁安定剤Ⅱは、ポリマー中に含まれ、排水処理の必要はないことがわかった。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

代理人 藤 原 光 彦

6. 前記以外の発明者

住所 オオサカフヒラカシコウリ オカ アヨウメ
大阪府枚方市香里ヶ丘6丁目10-2

氏名 オフ 奥 田 武 臣

住所 ヤマトフクジシトウモリモト
京都府宇治市菟道森本10-28

氏名 ハヤシ 林 良 宏

住所 ヤマトシバヤマクゴジヨウケンカ
京都市東山区五条橋東6丁目539-11

氏名 カシ 崎 正 彦

住所

氏名